

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masahide YAMASHITA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: CARRIER, DEVELOPER INCLUDING THE CARRIER AND IMAGE FORMING APPARATUS
USING THE DEVELOPER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**:
Application No. **Date Filed**

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

Japan

2003-025291

January 31, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Gregory J. Maier

Registration No. 25,599

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

I:\ATTY\KDP\24\S\247707US\247707 PRIORITY REQ.DOC

Surinder Sachar

Registration No. 34,423

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 1 日
Date of Application:

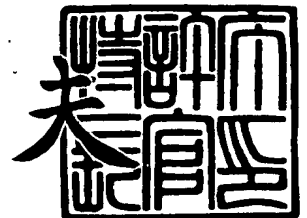
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 5 2 9 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 5 2 9 1]

出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0205803

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 09/08

【発明の名称】 電子写真用キャリア、現像剤及び画像形成装置

【請求項の数】 20

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 山下 昌秀

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 望月 賢

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 近藤 富美雄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 鈴木 浩介

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100105681

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 039653

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用キャリア、現像剤及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも磁性コア材表面にコート層を設けた電子写真用キャリアにおいて、以下の条件1～条件5を満たすことを特徴とする電子写真用キャリア。

条件1；キャリアの1000エルステッドにおける磁化を σ_b (emu/g)、軸に直交する方向に100mTのピーク磁束密度をもつ領域を有する円筒スリーブ上に、該キャリアを磁氣的に保持し、該ピーク磁束密度を有する磁極領域のみ開口し、該円筒スリーブを30分間回転し、回転軸に直交する方向に重力の3倍の脱離力を付与して、開口部より脱離した脱離キャリアの1000エルステッドにおける磁化を σ_a (emu/g)としたとき、磁化比 σ_a/σ_b が式(1)を満たす；

【数1】

$$0.90 \leq \sigma_a / \sigma_b < 1.00 \quad \text{式(1)}$$

条件2；磁化 σ_b と該キャリアの真比重 ρ_c (g/cm³)の関係が式(2)、式(3)を満たす；

【数2】

$$200 \leq \sigma_b \cdot \rho_c \leq 400 \quad \text{式(2)}$$

【数3】

$$10 \leq \sigma_b / \rho_c \leq 20 \quad \text{式(3)}$$

条件3；該キャリアの重量平均径(D₄)が、25～65 μ mであり、かつ、12 μ m以下の粒子が0.3重量%以下である；

条件4；該キャリアの重量平均径(D₄)と数平均径(D₁)の比D₄/D₁が、1～1.3である；

条件5；ギャップd (mm)の平行平板電極間に空間占有率40%の該キャリアの磁気ブラシを形成し、ブラシと略同一方向に式(5)の交流電圧Eを周波数1000Hzで掛けたときの電気抵抗Rが、 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である；

【数4】

$$\text{電圧 } E \text{ (V)} = 250 \times d \quad \text{式 (5)}$$

ただし、 $d = 0.40 \pm 0.05$ (mm)、 E はピーク電圧である。

【請求項2】 該キャリア表面凹凸の平均高低差が $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用キャリア。

【請求項3】 該キャリアが少なくとも樹脂および絶縁性無機粒子を含む層により被覆されていることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真用キャリア。

【請求項4】 該磁性コア材が、フェライト粒子であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の電子写真用キャリア。

【請求項5】 該磁性コア材が、樹脂中に磁性体を分散させた粒子であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の電子写真用キャリア。

【請求項6】 少なくとも磁性コア材表面にコート層を設けた電子写真用キャリアおよび、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含むトナーを混合してなる電子写真用現像剤において、該電子写真用キャリアが以下の条件1～条件5を満たすことを特徴とする電子写真用現像剤。

条件1；該現像剤中キャリアの1000エルステッドにおける磁化を σ_b (emu/g)、軸に直交する方向に100mTのピーク磁束密度をもつ領域を有する円筒スリーブ上に、該現像剤を磁氣的に保持し、該ピーク磁束密度を有する磁極領域のみ開口し、該円筒スリーブを30分間回転し、回転軸に直交する方向に重力の3倍の脱離力を付与して、開口部より脱離した脱離現像剤中キャリアの1000エルステッドにおける磁化を σ_a (emu/g)としたとき、磁化比 σ_a / σ_b が式(1)を満たす；

【数5】

$$0.90 \leq \sigma_a / \sigma_b < 1.00 \quad \text{式 (1)}$$

条件2；磁化 σ_b と該キャリアの真比重 ρ_c (g/cm³)の関係が式(2)、式(3)を満たす；

【数6】

$$200 \leq \sigma_b \cdot \rho_c \leq 400 \quad \text{式 (2)}$$

【数 7】

$$1.0 \leq \sigma_b / \rho_c \leq 3.0 \quad \text{式 (3)}$$

条件 3 ; 該キャリアの重量平均径 (D 4) が、25 ~ 65 μm であり、かつ、12 μm 以下の粒子が 0.3 重量% 以下である ;

条件 4 ; 該キャリアの重量平均径 (D 4) と数平均径 (D 1) の比 $D 4 / D 1$ が、1 ~ 1.3 である ;

条件 5 ; ギャップ d (mm) の平行平板電極間に空間占有率 40 % の該キャリアの磁気ブラシを形成し、ブラシと略同一方向に式 (5) の交流電圧 E を周波数 1000 Hz で掛けたときの電気抵抗 R が、 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である ;

【数 8】

$$\text{電圧 } E \text{ (V)} = 250 \times d \quad \text{式 (5)}$$

ただし、 $d = 0.40 \pm 0.05$ (mm)、E はピーク電圧とする。

【請求項 7】 該現像剤中のキャリア表面凹凸の平均高低差が 0.1 ~ 2.0 μm であることを特徴とする請求項 6 に記載の電子写真用現像剤。

【請求項 8】 該現像剤中のキャリアが少なくとも樹脂および絶縁性無機粒子を含む層により被覆されていることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の電子写真用現像剤。

【請求項 9】 該磁性コア材が、フェライト粒子であることを特徴とする請求項 6 乃至 8 の何れかに記載の電子写真用現像剤。

【請求項 10】 該磁性コア材が、樹脂中に磁性体を分散させた粒子であることを特徴とする請求項 6 乃至 8 の何れかに記載の電子写真用現像剤。

【請求項 11】 該現像剤重量中のトナー重量が、2 ~ 12 重量% であることを特徴とする請求項 6 乃至 10 の何れかに記載の電子写真用現像剤。

【請求項 12】 該トナーが離型性物質を含むことを特徴とする請求項 6 乃至 11 の何れかに記載の電子写真用現像剤。

【請求項 13】 該トナーの重量平均粒子径が、4 ~ 10 μm であることを特徴とする請求項 6 乃至 12 の何れかに記載の電子写真用現像剤。

【請求項 14】 現像剤を摩擦することによりトナーを帯電させる摩擦帯電

手段、帯電したトナーを含む現像剤を保持する内部に磁界発生手段を有する回転可能な現像剤保持体、及び静電潜像を形成する像担持体を備えた現像装置において、現像剤が請求項 6 乃至 13 の何れかに記載の電子写真用現像剤であり、かつ、現像剤保持体及び像担持体の近接部である現像領域近傍における、該現像剤保持体表面法線方向の磁束密度 B (mT) の最大値が、式 (6) を満たすことを特徴とする現像装置。

【数 9】

$$15000 / (\sigma a \cdot \rho c) \leq B \leq 50000 / (\sigma b \cdot \rho c) \quad \text{式 (6)}$$

【請求項 15】 像担持体と現像剤保持体の現像領域内における最近接部の間隔が 0.30～0.80 mm とする維持手段を有することを特徴とする請求項 14 に記載の現像装置。

【請求項 16】 該現像剤保持体へ直流バイアス電圧を印加する電圧印加機構を有することを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の現像装置。

【請求項 17】 該現像保持体へ直流電圧に交流電圧を重ねたバイアス電圧を印加する電圧印加機構を有することを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の現像装置。

【請求項 18】 少なくとも像担持体をクリーニングするクリーニング機構、クリーニング機構により回収したトナーを現像機構へ搬送する回収トナー搬送機構よりなるトナーリサイクル機構を備えたことを特徴とする請求項 14 乃至 17 の何れかに記載の現像装置。

【請求項 19】 複数の現像装置の像担持体上に形成した各々のトナー像を媒体上へ転写する転写手段、媒体上に転写したトナー像を定着する定着手段を有する画像形成装置において、該現像装置が、請求項 14 乃至 18 何れかに記載の現像装置であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 20】 現像剤を摩擦することによりトナーを帯電させる摩擦帯電手段、帯電したトナーを含む現像剤を保持する内部に磁界発生手段を有する回転可能な現像剤保持体、静電潜像を形成する像担持体、現像剤及びトナーを備えたプロセスカートリッジにおいて、現像剤が請求項 6 乃至 13 の何れかに記載の電子写真用現像剤であり、かつ、現像剤保持体及び像担持体の近接部である現像領

域近傍における、該現像剤保持体表面法線方向の磁束密度 B (mT) の最大値が、式 (6) を満たすことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【数 10】

$$15000 / (\sigma a \cdot \rho c) \leq B \leq 50000 / (\sigma b \cdot \rho c) \quad \text{式 (6)}$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トナー摩擦することによりトナーに電荷を付与する電荷付与部材である、いわゆるキャリア、該トナーおよびキャリアを少なくとも含有する二成分現像剤、および、これを用いた現像装置、画像形成装置並びにプロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真方式による画像形成では、光導電性物質等の像担持体上に静電荷による潜像を形成し、この静電潜像に対して、帯電したトナーを付着させ可視像を形成している。トナーにより形成された可視像は、最終的に紙等の転写媒体に転写後、熱、圧力や溶剤気体等によって転写媒体に定着され、出力画像となる。

これらの画像形成方法は、可視像化のためのトナーを帯電させる方法により、トナーとキャリアの攪拌・混合による摩擦帯電を用いる、いわゆる二成分現像方式と、キャリアを用いずにトナーへの電荷付与を行なう、いわゆる一成分現像方式とに大別される。また、一成分現像方式では、現像ローラーへのトナー粒子の保持に磁気力を使用するか否かにより、磁性一成分現像方式、非磁性一成分現像方式に分類される。

【0003】

これまで、高速性、画像再現性を要求されるプリンター、複写機や複合機等では、トナー帯電の安定性や立ち上がり性、画像品質の長期的安定性等の要求から、二成分現像方式が多く採用され、省スペース性、低コスト化等の要求が大きい、小型プリンター、ファクシミリ等には、一成分現像方式が多く採用されてきて

いた。

特に昨今、出力画像のカラー化が進み、画像の高画質化や画像品質の安定化に対する要求は、これまでも増して強くなっている。

【0004】

磁性キャリアを用いる二成分現像方式では、高画質化のため、トナーの小粒子化及び二成分現像剤の磁気スリーブ（現像スリーブ）上での現像剤ブラシのより精緻な穂立ち実現等に伴って、用いるキャリアの粒子径を小さくし、現像スリーブ上に形成する現像剤磁気ブラシを細くして、より精緻な潜像の現像が行なえるような提案がなされてきており、これらの例としては、特許文献1、2等が、挙げられる。

しかしながら、磁性キャリアの小粒子径化は、キャリア粒子1個あたりの磁化が小さくなるため、磁気スリーブ上への磁氣的な拘束力が弱くなるため、像担持体上へのキャリアの移転、いわゆるキャリア付着が発生することがあった。

【0005】

このような、キャリアの小粒径化に伴う、キャリア付着を抑制するためには、現像スリーブに内包した磁石を回転させて現像剤を搬送する現像方法において、キャリア飽和磁化に下限を設ける（特許文献3）、磁性粒子の粒径と残留磁化の積に、下限を設ける（特許文献4）といった、提案がなされている。

これらは、換言すれば、磁氣的拘束力の小さなキャリアの搬送を未然に防ぐものでもあるが、現像部でのキャリア脱離力には、静電的な成分が加わるため、脱離力が拘束力を上回ってしまうことがあるため、未だ、十分にキャリア付着を抑制するには至っていなかった。

また例えば、特許文献3では、飽和磁化として、10000エルステッドの磁場における値を用いているが、一般的な電子写真方式による現像装置では、このような高磁場を用いることはなく、たとえ、該公報の範囲を取ったとしても、必ずしもキャリア付着が十分に抑制されるとは限らない。

【0006】

また、この他にも、キャリア粒径によらず、特定の低飽和磁化、小粒径、小比重のキャリア粒子を除去する（特許文献5）ことにより、キャリア付着を抑制す

るといった提案もなされているが、該提案では最終的に得られるキャリア自体の持つ性状は、全く明らかにされていないため、高画質化に伴う、一層のキャリア粒子の均一化が迫られる中、十分なキャリア付着の抑制は期待できない。

【0007】

更に例えば、特許文献6では、キャリア芯材の体積平均粒径並びに粒度分布、平均空隙径、磁場1 KOeでの磁化、更にはこれと飛散物の磁化の差を規定することにより、キャリア付着の抑止を試みている。該公報によれば、磁氣的拘束力の小さな粒子の存在を抑制しているため、キャリア付着に対しての一定の抑制効果を得ることはできると推察される。しかしながら、キャリア付着は、キャリア粒子の磁氣的拘束力のみならず、これと機械的及び静電的脱離力の和との、バランスに依存するため、たとえ磁氣的拘束力のみを制御したとしても、現像条件によっては、キャリア付着が発生し、または逆に、粒径 $12\mu\text{m}$ 以下の粒子が実質的に含有されない程度に比較的大粒径キャリアを用いたときには、現像スリーブ（磁気スリーブ）上に形成された現像剤ブラシの穂が長期間そのまま固定された状態が発生する。

また、該公報によるとキャリア芯材の各特性を制御することにより、キャリア付着抑制や、その他の効果を求めているが、キャリア特性は芯材特性以外にコート層の機械的、化学的、電氣的、物理的、熱的特性に依存するところが多く、芯材特性の制御のみでは、必ずしもキャリア特性を充分には制御できるとは限らない。特に、画像品質や、その安定性は、実際に画像形成装置で使用される条件下でのキャリア表面の特性に依存することが多いため、更なる高画質化のためには、コート層を有するキャリア粒子について充分留意する必要があった。

【0008】

また近年、環境影響への配慮から、主に一成分現像方式で採用されているユニットのリサイクル、リユースが実現されつつあるのと同時に、二成分現像方式においても、更なる現像剤の高寿命化の要求が高まってきている。

一方、消費エネルギー低減の観点から、トナー像を定着する際の温度は更に低く成りつつあり、より低エネルギーで定着できるようにするため、トナーはより低い温度で変形・固着し易くなってきている。

【0009】

二成分系現像剤の劣化の要因としては、(1) キャリア表面の摩耗、(2) キャリア表面コート層の剥離、(3) キャリアの破碎や、(4) トナー成分のキャリア上への固着(スペント化)に伴う、帯電性能の低下、所望の電気抵抗からの変移や、破片・摩耗粉といった異物の発生が挙げられ、これらの要因が元となり、画像濃度の低下や、地肌カブリの発生や、解像力の低下等といった画像品質の劣化や、像担持体の物理的／電氣的傷の発生等の劣化を引き起こす。

上述のような課題を解消しキャリアの耐久性を向上させるために、これまでもある程度の効果を持った、多くの提案がなされてきている。

このうちキャリア、中でもコア材表面にコート層を設けた、いわゆるコートキャリアのコート層に着目した提案としては、特定のビスマレイミドを含有するポリイミドワニスを硬化させた被覆層を形成し、環境安定性の向上、地肌カブリの抑制、被覆層剥離の防止を図るもの(特許文献7)、マトリックス樹脂中に樹脂粒子及び導電性微粉末とを分散含有した樹脂被覆層を設け、トナーによるスペントを長期に防止するもの(特許文献8)、酸化鉄粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とからなる球状複合体芯粒子の表面に硬化したアミノ基を含むフェノール樹脂からなる被覆層を有すると共に酸化鉄粒子含有率及びアミノ基含有率を規定することにより、安定した摩擦帯電と耐久性を得るもの(特許文献9)、キャリア粒子被覆層のマトリックス樹脂に樹脂微粒子及び導電性微粒子を分散し、かつ、マトリックス樹脂がトナーの結着樹脂を構成する樹脂成分と同じものを10%以上含有することにより、帯電性能に対するトナースペントの影響を受けにくくするもの(特許文献10)、ジオルガノシロキシ基を含有する繰返し基を有するポリイミド樹脂と、1分子中にエポキシ基を2個以上含有する化合物よりなるコート層を形成し、安定した帯電量のキャリア粒子を得るもの(特許文献11)等が挙げられる。

しかしながら、上述のような提案では、定着温度が更に低くなりながら、これまで以上にキャリア粒子の高寿命化が期待されている中で、未だ十分な効果が保持できないことがあった。

【0010】

例えば、特許文献 7, 8, 9, 11 等では、マトリックス樹脂が単独でキャリア粒子表面の大部分を占めるため、トナー粒子成分の固着防止性の良否は、主としてマトリックス樹脂の表面状態によることとなり、十分なスペント防止の機能が発現するとは限らない。また、定着温度を低くし得るようなトナー粒子を用いると、特許文献 10 のような方法では、キャリア表面のトナーの結着樹脂成分と同じ成分の部分がトナー粒子成分固着の基点となり易く、攪拌の初期から、トナー帯電量が低い不安定な状態となる場合がある。

また、比較的表面エネルギーが低いとされるシリコン樹脂によりコート層を形成した提案も、これまで数多くなされているが、これらについても、その低い表面エネルギーに起因するキャリア芯材への接着耐久性の欠如等の問題があり、未だ十分な耐久性を得るには至っていない。

【0011】

また他にも、特定の樹脂材料で被覆されたもの（特許文献 12）、更にその被覆層に種々の添加剤を添加するもの（特許文献 13～18）、更にキャリア表面に添加剤を付着させたものを用いるもの（特許文献 19）などが開示されている。また、特許文献 20 には、ベンゾグアナミン- n -ブチルアルコール-ホルムアルデヒド共重合体を主成分としてキャリア被覆材に用いることが記載され、特許文献 21 には、メラミン樹脂とアクリル樹脂の架橋物をキャリア被覆材として用いることが記載されている。しかし、これらの提案では、依然として耐久性が不十分である。

【0012】

そこで、トナーのキャリア表面へのスペント、それに伴う帯電量の不安定化、ならびに被覆樹脂の削れによる抵抗変化を改善するために、特許文献 22～24 に見られるように、熱可塑性樹脂をコート樹脂に用いた提案や、これに結着樹脂膜厚より大きな粒子を含有したコート膜を用いる提案もなされている。

【0013】

また、キャリアコート層特性、特に帯電特性を維持するための、他の方法として、コート層のマトリックス樹脂中に特定の熱硬化性樹脂微粒子を分散させる（特許文献 25）ことが開示されているが、この方法では、コート膜が磨耗した場

合でも初期と同等のコート層特性となるようにしたものであり、磨耗自体を十分に少なくするには不十分であった。更に、この構成に導電性微粉末を同時に分散させた前出の提案（特許文献 8）でも前述と同様の事由により、磨耗自体を少なくするために充分であるとは言えなかった。

このように、高画質化が期待される二成分現像剤における、キャリア付着を、実機における現像部でキャリア粒子にかかる各種の拘束力並びに脱離力を適正な範囲とするという概念をもって、抜本的に改善し、安定して高画質な画像を得ることは、これまでに試みられず、未だ非常に困難な課題として残されていた。また、キャリア付着防止つまり現像箇所におけるキャリアの現像スリーブからの離脱防止を図るための過剰な工夫は、形成される現像ブラシの穂の硬直化をもたらし易いため、キャリア付着を防止し、かつ、現像スリーブ上に現像ブラシの穂を充分豊か且つ柔らかに形成しまた適正に更新することにより静電像担持体にトナー供給を適正化して高画像濃度及び低地肌汚れの高品質画像を形成することも、未だ非常に困難な課題として残されていた。

【 0 0 1 4 】

【特許文献 1】

特開昭 5 8 - 1 8 4 1 5 7 号公報

【特許文献 2】

特公平 5 - 8 4 2 4 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 0 - 1 3 7 3 5 2 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 0 - 3 3 8 7 0 8 号公報

【特許文献 5】

特開平 4 - 1 4 5 4 5 1 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 2 - 2 9 6 8 4 6 号公報

【特許文献 7】

特開平 8 - 6 3 0 8 号公報

【特許文献 8】

特許第 2 9 9 8 6 3 3 号公報

【特許文献 9】

特開平 9 - 3 1 1 5 0 4 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 1 0 - 1 9 8 0 7 8 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 1 0 - 2 3 9 9 1 3 号公報

【特許文献 1 2】

特開昭 5 8 - 1 0 8 5 4 8 号公報

【特許文献 1 3】

特開昭 5 4 - 1 5 5 0 4 8 号公報

【特許文献 1 4】

特開昭 5 7 - 4 0 2 6 7 号公報

【特許文献 1 5】

特開昭 5 8 - 1 0 8 5 4 9 号公報

【特許文献 1 6】

特開昭 5 9 - 1 6 6 9 6 8 号公報

【特許文献 1 7】

特公平 1 - 1 9 5 8 4 号公報

【特許文献 1 8】

特開平 6 - 2 0 2 3 8 1 号公報

【特許文献 1 9】

特許第 3 1 2 0 4 6 0 号公報

【特許文献 2 0】

特開平 8 - 6 3 0 7 号公報

【特許文献 2 1】

特許第 2 6 8 3 6 2 4 号公報

【特許文献 2 2】

特開 2001-117287 号公報

【特許文献 23】

特開 2001-117288 号公報

【特許文献 24】

特開 2001-188388 号公報

【特許文献 25】

特開平 9-319161 号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

従って、上記のような現状の問題点に鑑み、本発明は、キャリア付着を発生させず、高品質な画像を得るのに適したキャリアを提供することを目的とする。

また本発明は、キャリア付着を発生させず、高品質な画像を得ることができる二成分現像剤を提供することを目的とする。また本発明は、キャリアの径時変動が小さく、極めて長期にわたり特性が維持されたキャリアを提供することを目的とする。

また本発明は、経時変動が小さく、極めて長期にわたり特性が維持された二成分現像剤を提供することを目的とする。

また本発明は、これらのキャリアまたは二成分現像剤を用いるに適した、長期にわたり良好な画像を得ることができる現像装置、画像形成装置、プロセスカートリッジを提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、本発明の（１）「少なくとも磁性コア材表面にコート層を設けた電子写真用キャリアにおいて、以下の条件１～条件５を満たすことを特徴とする電子写真用キャリア；

条件１；キャリアの１０００エルステッドにおける磁化を σ_b （emu/g）、軸に直交する方向に１００mTのピーク磁束密度をもつ領域を有する円筒スリーブ上に、該キャリアを磁氣的に保持し、該ピーク磁束密度を有する磁極領域のみ開口し、該円筒スリーブを３０分間回転し、回転軸に直交する方向に重力の３倍

の脱離力を付与して、開口部より脱離した脱離キャリアの1000エルステッドにおける磁化を σ_a (emu/g) としたとき、磁化比 σ_a/σ_b が式(1)を満たす;

【0017】

【数11】

$$0.90 \leq \sigma_a / \sigma_b < 1.00 \quad \text{式(1)}$$

条件2; 磁化 σ_b と該キャリアの真比重 ρ_c (g/cm³) の関係が式(2)、式(3)を満たす;

【0018】

【数12】

$$200 \leq \sigma_b \cdot \rho_c \leq 400 \quad \text{式(2)}$$

【0019】

【数13】

$$10 \leq \sigma_b / \rho_c \leq 20 \quad \text{式(3)}$$

条件3; 該キャリアの重量平均径(D₄)が、25~65 μ mであり、かつ、12 μ m以下の粒子が0.3重量%以下である;

条件4; 該キャリアの重量平均径(D₄)と数平均径(D₁)の比D₄/D₁が、1~1.3である;

条件5; ギャップd (mm) の平行平板電極間に空間占有率40%の該キャリアの磁気ブラシを形成し、ブラシと略同一方向に式(5)の交流電圧Eを周波数1000Hzで掛けたときの電気抵抗Rが、 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である;

【0020】

【数14】

$$\text{電圧 } E \text{ (V)} = 250 \times d \quad \text{式(5)}$$

ただし、 $d = 0.40 \pm 0.05$ (mm)、Eはピーク電圧である」;

(2) 「該キャリア表面凹凸の平均高低差が0.1~2.0 μ mであることを特徴とする前記第(1)項に記載の電子写真用キャリア」;

(3) 「該キャリアが少なくとも樹脂および絶縁性無機粒子を含む層により被覆

されていることを特徴とする前記第（１）項または第（２）項に記載の電子写真用キャリア」；

（４）「該磁性コア材が、フェライト粒子であることを特徴とする前記第（１）項乃至第（３）項の何れかに記載の電子写真用キャリア」；

（５）「該磁性コア材が、樹脂中に磁性体を分散させた粒子であることを特徴とする前記第（１）項乃至第（３）項の何れかに記載の電子写真用キャリア」により達成される。

【0021】

また上記課題は、本発明の（６）「少なくとも磁性コア材表面にコート層を設けた電子写真用キャリアおよび、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含むトナーを混合してなる電子写真用現像剤において、該電子写真用キャリアが以下の条件１～条件５を満たすことを特徴とする電子写真用現像剤；

条件１；該現像剤中キャリアの１０００エルステッドにおける磁化を σ_b （emu/g）、軸に直交する方向に１００mTのピーク磁束密度をもつ領域を有する円筒スリーブ上に、該現像剤を磁氣的に保持し、該ピーク磁束密度を有する磁極領域のみ開口し、該円筒スリーブを３０分間回転し、回転軸に直交する方向に重力の３倍の脱離力を付与して、開口部より脱離した脱離現像剤中キャリアの１０００エルステッドにおける磁化を σ_a （emu/g）としたとき、磁化比 σ_a/σ_b が式（１）を満たす；

【0022】

【数１５】

$$0.90 \leq \sigma_a / \sigma_b < 1.00 \quad \text{式（１）}$$

条件２；磁化 σ_b と該キャリアの真比重 ρ_c （g/cm³）の関係が式（２）、式（３）を満たす；

【0023】

【数１６】

$$200 \leq \sigma_b \cdot \rho_c \leq 400 \quad \text{式（２）}$$

【0024】

【数１７】

$$10 \leq \sigma b / \rho c \leq 30 \quad \text{式 (3)}$$

条件3；該キャリアの重量平均径（D4）が、 $25 \sim 65 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $12 \mu\text{m}$ 以下の粒子が0.3重量%以下である；

条件4；該キャリアの重量平均径（D4）と数平均径（D1）の比 $D4/D1$ が、 $1 \sim 1.3$ である；

条件5；ギャップ d （mm）の平行平板電極間に空間占有率40%の該キャリアの磁気ブラシを形成し、ブラシと略同一方向に式（5）の交流電圧 E を周波数1000Hzで掛けたときの電気抵抗 R が、 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である；

【0025】

【数18】

$$\text{電圧 } E \text{ (V)} = 250 \times d \quad \text{式 (5)}$$

ただし、 $d = 0.40 \pm 0.05$ （mm）、 E はピーク電圧とする；

（7）「該現像剤中のキャリア表面凹凸の平均高低差が $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記第（6）項に記載の電子写真用現像剤」；

（8）「該現像剤中のキャリアが少なくとも樹脂および絶縁性無機粒子を含む層により被覆されていることを特徴とする前記第（6）項または第（7）項に記載の電子写真用現像剤」；

（9）「該磁性コア材が、フェライト粒子であることを特徴とする前記第（6）項乃至第（8）項の何れかに記載の電子写真用現像剤」；

（10）「該磁性コア材が、樹脂中に磁性体を分散させた粒子であることを特徴とする前記第（6）項乃至第（8）項の何れかに記載の電子写真用現像剤」；

（11）「該現像剤重量中のトナー重量が、 $2 \sim 12$ 重量%であることを特徴とする前記第（6）項乃至第（10）項の何れかに記載の電子写真用現像剤」；

（12）「該トナーが離型性物質を含むことを特徴とする前記第（6）項乃至第（11）項の何れかに記載の電子写真用現像剤」；

（13）「該トナーの重量平均粒子径が、 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記第（6）項乃至第（12）項の何れかに記載の電子写真用現像剤」により達成される。

【0026】

また上記課題は、本発明の(14)「現像剤を摩擦することによりトナーを帯電させる摩擦帯電手段、帯電したトナーを含む現像剤を保持する内部に磁界発生手段を有する回動可能な現像剤保持体、及び静電潜像を形成する像担持体を備えた現像装置において、現像剤が前記第(6)項乃至第(13)項の何れかに記載の電子写真用現像剤であり、かつ、現像剤保持体及び像担持体の近接部である現像領域近傍における、該現像剤保持体表面法線方向の磁束密度 B (mT)の最大値が、式(6)を満たすことを特徴とする現像装置；

【0027】

【数19】

$$15000 / (\sigma a \cdot \rho c) \leq B \leq 50000 / (\sigma b \cdot \rho c) \quad \text{式(6)} ;$$

(15)「像担持体と現像剤保持体の現像領域内における最近接部の間隔が0.30～0.80mmとする維持手段を有することを特徴とする前記第(14)項に記載の現像装置」；

(16)「該現像剤保持体へ直流バイアス電圧を印加する電圧印加機構を有することを特徴とする前記第(14)項または第(15)項に記載の現像装置」；

(17)「該現像剤保持体へ直流電圧に交流電圧を重ねたバイアス電圧を印加する電圧印加機構を有することを特徴とする前記第(14)項または第(15)項に記載の現像装置」；

(18)「少なくとも像担持体をクリーニングするクリーニング機構、クリーニング機構により回収したトナーを現像機構へ搬送する回収トナー搬送機構よりなるトナーリサイクル機構を備えたことを特徴とする前記第(14)項乃至第(17)項の何れかに記載の現像装置」；

(19)「複数の現像装置の像担持体上に形成した各々のトナー像を媒体上へ転写する転写手段、媒体上に転写したトナー像を定着する定着手段を有する画像形成装置において、該現像装置が、前記第(14)項乃至第(18)項何れかに記載の現像装置であることを特徴とする画像形成装置」により達成される。

【0028】

さらにまた上記課題は、本発明の(20)「現像剤を摩擦することによりトナーを帯電させる摩擦帯電手段、帯電したトナーを含む現像剤を保持する内部に磁界発生手段を有する回動可能な現像剤保持体、静電潜像を形成する像担持体、現像剤及びトナーを備えたプロセスカートリッジにおいて、現像剤が前記第(6)項乃至第(13)項の何れかに記載の電子写真用現像剤であり、かつ、現像剤保持体及び像担持体の近接部である現像領域近傍における、該現像剤保持体表面法線方向の磁束密度 B (mT)の最大値が、式(6)を満たすことを特徴とするプロセスカートリッジ;

【0029】

【数20】

$$15000 / (\sigma a \cdot \rho c) \leq B \leq 50000 / (\sigma b \cdot \rho c) \quad \text{式(6)}$$
」により達成される。

【0030】

以下に、本発明について更に具体的に詳しく説明する。

本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、少なくとも磁性コア材表面にコート層を設けた電子写真用キャリアにおいて、以下の条件1～条件5を満たすことで幅広い現像条件に対して、キャリア付着並びに画像品質に対する改善効果が極めて顕著であることがわかった。

【0031】

条件1. 該キャリアの1000エルステッドにおける磁化を σb (emu/g)、軸に直交する方向に100mTのピーク磁束密度をもつ領域を有する円筒スリーブ上に、該キャリアを磁氣的に保持し、該ピーク磁束密度を有する磁極領域のみ開口し、該円筒スリーブを30分間回転し、回転軸に直交する方向に重力の3倍の脱離力を付与して、開口部より脱離した脱離キャリアの1000エルステッドにおける磁化を σa (emu/g)としたとき、磁化比 $\sigma a / \sigma b$ が式(1)を満たす。

【0032】

【数21】

$$0.90 \leq \sigma a / \sigma b < 1.00 \quad \text{式(1)}$$

条件2. 磁化 σ_b と該キャリアの真比重 ρ_c (g/cm^3) の関係が式(2)、式(3)を満たす。

【0033】

【数22】

$$200 \leq \sigma_b \cdot \rho_c \leq 400 \quad \text{式(2)}$$

【0034】

【数23】

$$10 \leq \sigma_b / \rho_c \leq 20 \quad \text{式(3)}$$

条件3. 該キャリアの重量平均径(D_4)が、 $25 \sim 65 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $12 \mu\text{m}$ 以下の粒子が0.3重量%以下である。

条件4. 該キャリアの重量平均径(D_4)と数平均径(D_1)の比 D_4/D_1 が、 $1 \sim 1.3$ である。

条件5. ギャップ d (mm) の平行平板電極間に空間占有率40%の該キャリアの磁気ブラシを形成し、ブラシと略同一方向に式(4)の交流電圧 E を周波数1000Hzで掛けたときの電気抵抗 R が、 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である。

【0035】

【数24】

$$\text{電圧 } E \text{ (V)} = 250 \times d \quad \text{式(4)}$$

ただし、 $d = 0.40 \pm 0.05$ (mm)、 E はピーク電圧である。

【0036】

その作用については、およそ以下のように推察される。

まず、キャリア付着は、主に、磁気スリーブ上へのキャリア粒子の磁気的な拘束力を、現像電界による静電力を主とする脱離力が上回った部分で、磁気ブラシが断ち切られ、像担持体上にキャリア粒子が転移することによって発生する。

よって、キャリア付着を低減するには、第一に磁気ブラシ内に弱拘束力部分が形成されるのを抑制すれば良い。

一方、磁気ブラシ内の弱拘束力部分の発生は、全キャリア粒子内に混在する、低磁化のキャリア粒子に起因すると考えられる。

すなわち、磁氣的拘束力で保持されなかった脱離物の磁化は、元のキャリア中に含まれる低磁化キャリア粒子の割合（重量割合または重量に磁化で重み付けをした含有割合）と関連していると考えるのが妥当である。

したがって、本発明においては、脱離物磁化と元キャリア磁化の比が上記の範囲となるようにキャリアを作成することが、キャリア付着を効果的に抑制するための第一の条件として必要であることが判明した。

低磁化のキャリア粒子が多く存在すると、上述の弱拘束力部分が数多く形成されるため、該低磁化キャリア粒子を含む脱離物の磁化は低くなり、磁化比 σ_a / σ_b が 0.9 を下回るような場合には、磁気ブラシの硬さを制御しつつ、十分な磁氣的拘束力を維持することが困難となる。そして、これらは、少なくとも実際に用いられる電子写真画像形成装置、又は（より厳しい条件に改造した）類似の装置に即して、実証されるのが好ましい（他の条件 2～条件 5 についても同様である）。

また、低磁化キャリア粒子の存在要因は、キャリア粒度分布（微粉キャリアの存在）や、キャリア組成のバラツキをはじめとして、さまざまな要因が考えられるが、何れの場合にも、キャリアの脱離に関しては、磁化比として一意的に表され、その意味において、上記「磁化比」は技術的合理性が高いものである。

更にまた、該脱離キャリアを得るには、例えば現像領域の磁束密度が規定の値となっている現像スリーブを持つ現像装置にキャリアを入れ、所望の脱離力が得られるようにスリーブ回転速度を変えて、所定時間キャリア脱離を行えば良く、各要因毎の対策をそれぞれ検討することなく比較的簡単かつ確実に得ることができる。

【0037】

第二に、該キャリアの比重と磁化があまりにもアンバランスな場合には、本発明で規定の磁化比によらず、全てのキャリアがキャリア付着を発生させる可能性があり、又は逆に現像スリーブ上に形成される磁気ブラシが硬直化して静電潜像担持体への円滑なトナー供給に齟齬を来し更には静電潜像担持体面を傷付ける怖れがあるため、該キャリアは、磁化 σ_b と該キャリアの真比重 ρ_c (g/cm^3) の関係が式 (2)、式 (3) を満たすことが必要であることが判明した。

【0038】

【数25】

$$200 \leq \sigma b \cdot \rho c \leq 400 \quad \text{式(2)}$$

【0039】

【数26】

$$10 \leq \sigma b / \rho c \leq 20 \quad \text{式(3)}$$

$\sigma b \cdot \rho c$ が、200を下回る場合は、単位体積あたりの磁化が低すぎるため、キャリア全体の磁氣的拘束力が弱くなってキャリア付着を生じ易くなり、逆に400を上回る場合には、磁気ブラシが硬くなりやすくなって静電潜像担持体への円滑なトナー供給に齟齬を来たして画像濃度の低下を来とし更には静電潜像担持体面を傷付け易くなるため、キャリア付着を効果的に抑制しつつ高画質な画像を得るための、現像条件を設定することが困難となる。

一方、 $\sigma b / \rho c$ が10を下回る場合は、個々のキャリア粒子の磁化が小さくなり、逆に、20を上回る場合には、個々のキャリア粒子間に磁化のバラツキが生じやすくなるため、十分なキャリア付着抑制並びに高画質化に対して悪影響を与える。

【0040】

第三に、該キャリアの粒度としては、重量平均径(D4)が、25～65 μm であり、かつ、12 μm 以下の粒子が0.3重量%以下であることが必要であることが判明した。

前述のように、高画質化のためには、キャリア粒径は小粒径であるほうが好ましいが、あまりにも小さな粒径のキャリア粒子では、個々のキャリア粒子の持つ磁化が小さくなり拘束力が小さくなるため、キャリア付着の抑制と高画質化の両立のためには、重量平均径(D4)としては25 μm ～65 μm であることが必要となる。また、同様の理由で、12 μm 以下の粒子を0.3重量%以下とすることにより、キャリア付着の抑制を確実にできる。

【0041】

第四に、該キャリアの粒度分布をシャープにしてキャリア粒径を揃えること、具体的には、該キャリアの重量平均径(D4)と数平均径(D1)の比D4/D

1 を、1 ~ 1.3 とすることにより、個々のキャリア粒子のもつ磁化をより均等にすることができ、キャリア付着をより一層低減でき、高画質化に対応した幅広い現像条件を採用することができる。D4/D1 が 1.3 を越えるような場合には、キャリア粒度分布がブロードとなるため、個々のキャリア粒子が持つ磁化のバラツキが大きくなる。大粒径キャリアの増加は個数が少しでも D4/D1 の値増大にはより大きく寄与し、大粒径のキャリアは適正な現像ブラシの穂立ちを阻害し粗く硬直化した穂を形成し易く、一方、小粒径キャリアの増加は個数が多くても D4/D1 の値増大にはあまり大きく寄与しないとは云え、小粒径のキャリアの割合が増えたときには、キャリア付着を抑制するため、現像条件として、小さな磁化を持つキャリア粒子をも十分に拘束できるだけの磁界を形成する必要があるが生じ、このため、より大きな磁化を持つキャリア粒子の拘束力が強くなりすぎてしまい、適度な硬さの磁気ブラシの形成が困難になるばかりでなく、キャリア粒子や現像剤に過大なストレスが掛かるため、キャリア粒子の劣化を促進してしまう。

【0042】

第五に、ギャップ d (mm) の平行平板電極間に空間占有率 40% の該キャリアの磁気ブラシを形成し、ブラシと略同一方向に式 (4) の交流電圧 E を周波数 1000 Hz で掛けたときの電気抵抗 R が、 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である必要があることが判明した。

【0043】

【数 27】

$$\text{電圧 } E \text{ (V)} = 250 \times d \quad \text{式 (4)}$$

ただし、 $d = 0.40 \pm 0.05$ (mm)、 E はピーク電圧とする。

前述のように、キャリア付着は、主に、キャリア粒子の磁氣的拘束力と、機械的及び静電的脱離力とのバランスによって発生するため、これを抑制するためには、条件 1 ~ 4 の磁氣的規制並びにキャリア粒度規制に加えて、キャリアの静電的な規制が必要となる。

該キャリアの電気抵抗 R が、 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を上回る場合には、現像剤の攪拌によるトナーとキャリアの摩擦帯電によって生じた電荷が、キャリア

ア粒子への蓄積し、像担持体上の非画像部に引き寄せられキャリア付着となりやすい。

また、該キャリアの電気抵抗 R が、 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ を下回る場合には、キャリア粒子に誘導電荷が生じ、画像部、非画像部を問わず、キャリア付着となる。

更に、電気抵抗が低いキャリアは、像担持体上の静電潜像を掻き乱し、高画質化の妨げともなる。

従って、本発明において、各キャリア特性を前記の範囲内とすることによって、キャリア付着の抑制と、高画質な画像の形成を、幅広い現像条件のもと、高度に両立させることができる。

【0044】

また、キャリアコート層の耐磨耗性や対スベント性をより確実なものとし、経時によるキャリア特性（特にキャリア帯電付与能力および／またはキャリア抵抗）の変動を抑制するには、該キャリア表面凹凸の平均高低差を $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ とすることがより好ましく、 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが一層好ましいことも判明した。これにより、現像部分でキャリア粒子に脱離力としてかかる静電力の経時変化が抑制され、多数枚の出力後においても、初期と同様にキャリア付着の抑制効果を得ることができる。

【0045】

また、該粒子は絶縁性無機粒子を、好ましく用いることができる。該絶縁性無機粒子としては、特に限定されるものではなく、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、石英ガラス、アルミノシリケートガラス、雲母片、酸化ジルコニウム、ムライト、サイアロン、ステアタイト、フォルステライト、コーディエライト、酸化ベリリウム、窒化ケイ素といった公知の絶縁物の粉末粒子を使用することができるが、これらに限定されるものではない。中でも、絶縁性無機粒子中に、少なくとも酸化アルミニウムや酸化ケイ素に代表される、アルミニウム元素および／またはケイ素元素成分を構成単位として含むことにより、コート層からの粒子の脱離を更に抑止することができ、初期のキャリア抵抗の経時変動をより確実に抑止することができる。

【0046】

また、キャリア表面に粒子に由来する凹凸を確実に形成するためには、粒子の含有量が、コート膜組成成分の50～95重量%であることが好ましい。粒子含有量がコート層組成成分の50重量%未満である場合には、該キャリア表面に凹凸構造を形成できたとしても、その構造がなだらかになりがちであるため、トナーペースペントの掻き取り効果を十分に発揮できない場合がある。一方、粒子含有量が、コート層組成成分の95重量%を越えるような場合には、凹凸構造が脆くなることがあり、初期の凹凸構造を長期間にわたって維持できない場合がある。粒子含有量は、55～80重量%であることが更に好ましい。

【0047】

該キャリアのコート層を形成するための樹脂としても、特に制限なく使用することができ、ポリオレフィン（例えばポリエチレン、ポリプロピレン等）やその変性品、スチレン、アクリル樹脂、アクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルアルコール、塩化ビニル、ビニルカルバゾール、ビニルエーテル等を含む架橋性共重合物；オルガノシロキサン結合からなるシリコーン樹脂またはその変性品（例えばアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン等による変性品）；ポリアミド；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；ユリア樹脂；メラミン樹脂；ベンゾグアナミン樹脂；エポキシ樹脂；ポリイミド樹脂や、これらの誘導体等が挙げられる。

中でも、上述のような絶縁性無機粒子を確実にキャリアコート層中に固定化し、摩擦による無機粒子の脱離をより良く抑止するためには、コート層の樹脂が、少なくともアクリル部分を構成単位として含むことが好ましい。これにより、上記の無機粒子の、摩擦による脱離を、極めて効果的に抑制でき、長期にわたってキャリア表面の凹凸構造を維持し得るものである。更に、該アクリル樹脂はガラス転移温度（ T_g ）が20～100℃であることが好ましく、25～80℃であることがより好ましい。樹脂の T_g をこの範囲とすることにより、コート層樹脂は適度な弾性を持ち、現像剤の摩擦帯電時にキャリアが受ける衝撃を軽減させると考えられ、コート層の破損が抑止される。

【0048】

また、コート層樹脂を、アクリル樹脂とアミノ樹脂の架橋物とすることにより、適度な弾性を維持したまま、アクリル樹脂単独使用の場合発生しがちな、樹脂同士の融着、いわゆるブロッキングを、防止することができるため、より一層好ましい。

アミノ樹脂としては、従来知られているアミノ樹脂を用いることができるが、中でも、グアナミン、メラミンを用いることで、キャリアの帯電付与能力をも向上させることができるため、より好ましく用いられる。また、適度にキャリアの帯電付与能力を制御する必要がある場合には、グアナミンおよび／またはメラミンと、他のアミノ樹脂を併用しても差し支えない。

【0049】

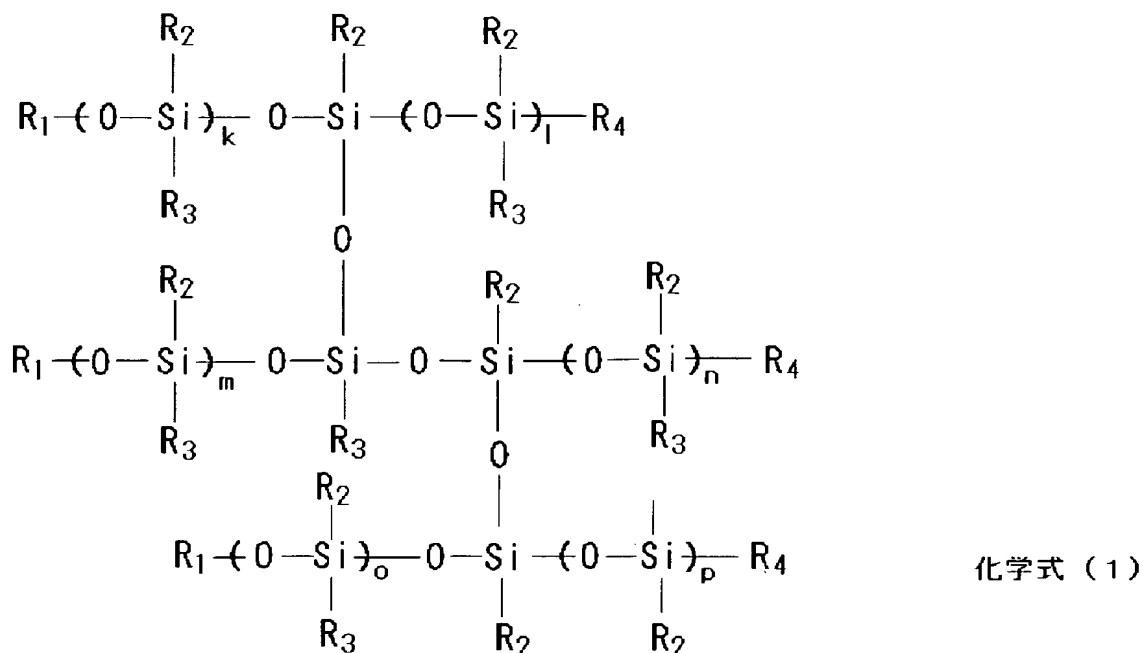
また更に、上述のコート層樹脂が、シリコーン部分を構成単位として含むことにより、キャリア表面の表面エネルギー自体を低くすることができ、トナースペントの発生自体を抑制することができるため、キャリア特性をより長期にわたって維持することができる。

該シリコーン部分の構成単位としては、メチルトリシロキサン単位、ジメチルジシロキサン単位、トリメチルシロキサン単位の少なくとも一種を含むことが好ましく、該シリコーン部分は、他のコート層樹脂と化学的に結合していても良く、ブレンド状態であっても良く、または、多層状になっていても良い。また、多層状である場合には、シリコーン部分は少なくとも最表層に位置させることが好ましい。

ブレンドや多層状の構成とする場合には、シリコーン樹脂および／またはその変性体を使用することが好ましく、例えば、従来から知られているいずれのシリコーン樹脂のうち、三次元網目構造を取り得る熱硬化型シリコーン樹脂を使用でき、下記化学式(1)で示されるオルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコーンおよびアルキド、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどで変性したシリコーン樹脂が挙げられる。

【0050】

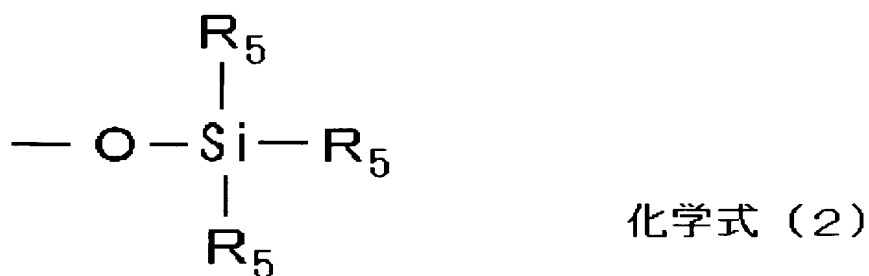
【化1】



上記式中 R_1 は水素原子、炭素原子 1～4 のアルキル基またはフェニル基、 R_2 および R_3 は水素基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素原子数 2～4 のアリケニル基、炭素原子数 2～4 のアルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エチレンオキシド基、グリシジル基または下記化学式 (2) で示される基である。

【0051】

【化2】



(上記式中 R_4 、 R_5 はヒドロキシ基、カルボキシル基、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、炭素原子数 2～4 のアルケニル基、炭素原子数 2～4 のアルケニルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基である)。上記化学式 (1) 中、 k 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p は 1 以上の整数を示す。

上記各置換基は未置換のもののほか、例えばヒドロキシ基、カルボキシル基、アルキル基、フェニル基、ハロゲン原子のような置換基を有してもよい。

【0052】

また、該コート層には、上述の絶縁性無機粒子に代表される表面凹凸を形作る粒子の個数平均径より小さな個数平均径を持つ導電性または半導性粒子を含むことが好ましく、このような導電性または半導性粒子をコート層中に含有させることにより、キャリア抵抗値を、精度良く制御することができる。

【0053】

導電性または半導性粒子としては、従来公知のもので良く、導電性粒子の例としては、鉄、金、銅等の金属；フェライト、マグネタイト等の酸化鉄；酸化ビスマス、酸化モリブデン等の酸化物；ヨウ化銀、 β アルミナ等のイオン導電体；カーボンブラック等の顔料が挙げられ、半導性粒子の例としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ランタン酸鉛等に代表される複酸化物や、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズの酸素欠陥形成物（フレンケル型半導体）、不純物型欠陥形成物（ショットキー型半導体）が挙げられる。

この中でも特にカーボンブラックの一つであるファーネスブラックやアセチレンブラックを用いることにより、少量の低抵抗微粉末の添加で効果的に導電性の調整が可能であり、好ましく用いられる。

これらの低抵抗微粉末は、キャリア表面凹凸を形成するための粒子より小さくする必要があるが、およそ個数平均径で $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度のものが好ましく、コート層樹脂100重量部に対して2～30重量部添加されることが好ましい。

【0054】

コート層の形成法としては、従来公知の方法が使用でき、コア材粒子の表面にコート層形成液を噴霧法、浸漬法等の手段で塗布すればよい。また、コート層の厚さは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であれば更に好ましい。

更に、このようにしてコート層を形成したキャリア粒子を加熱することによりコート層の重合反応を促進させることが好ましい。

これらのキャリア粒子の加熱保持は、コート層形成後これに引き続きコート装置内で行なっても良く、また、コート層形成後、通常の電気炉や焼成キルン等、別の加熱手段によって行なっても良い。

また、加熱保持温度は、使用するコート層材料により異なるため、一概に決められるものではないが、120～350℃程度の温度が好ましく用いられる。このとき、加熱保持温度は、コート層樹脂の分解温度以下の温度が好ましく用いられ、200℃程度までの上限温度であることがより好ましい。

また加熱保持時間としては、5～120分間程度であることが好ましい。

【0055】

キャリアに用いる磁性コア材は、キャリアとして本発明で規定の範囲となる限り、特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用でき、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の金属；マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら磁性粒子は、単結晶／アモルファスの粒子、単独／複合の焼結体、単独／複合の粒子を樹脂等の高分子中に分散させた粒子等の、いずれのコア材形態で使用しても良い。また、磁性粒子を高分子中に分散させた粒子で、キャリア粒子の磁気特性と磁性粒子の分散性を両立させるには、これらの磁性粒子は0.5～10μm程度の大きさの粒子を含むことが好ましい。磁性粉末を分散した樹脂粒子を用いる場合の、キャリア粒子のコア材粒子を形成する樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、アクリル（例えばポリメチルメタクリレート）、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビリケトン等のポリビニル及びポリビニリデン系樹脂；塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体；ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等の弗素樹脂；ポリアミド；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】

磁性体分散タイプのコア材粒子には、これらの密着性を向上や、抵抗制御材の分散性を向上する目的でシランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤を助剤として添加しても良い。

中でも、該磁性コア材として、フェライト粒子を用いることにより、個々のキャリア粒子の持つ磁化を制御しやすいため好ましく、また、該磁性コア材として、樹脂中に磁性体を分散させた粒子を用いることにより、本発明で規定の磁化比を保ちながら、粒子形状や他の機能を付与しやすいため好ましい。

【0057】

また、電子写真用キャリアと、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含むトナーを混合してなる電子写真用現像剤において、該キャリアを、上述の電子写真用キャリアとすることにより、キャリア付着が抑制された、高画質化に対応できる電子写真用現像剤を得ることができる。このとき、該現像剤重量中のトナー重量は、2～12重量%であることが好ましく、2.5～10重量%であることが更に好ましい。

【0058】

本発明に使用するトナーは、通常、電子写真用トナーとして使用されるものを、特に制限なく、使用することができる。

例えば、該電子写真用トナーに使用される結着剤樹脂の一例としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン/p-クロロスチレン共重合体、スチレン/プロピレン共重合体、スチレン/ビニルトルエン共重合体、スチレン/ビニルナフタレン共重合体、スチレン/アクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリル酸エチル共重合体、スチレン/アクリル酸ブチル共重合体、スチレン/アクリル酸オクチル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸エチル共重合体、スチレン/メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン/ α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ビニルメチルケトン共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソプレン共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体等のスチレン系共重合体；ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリ

メタクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル系単重合体やその共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等のポリビニル誘導體；ポリエステル系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリアミド系重合体、ポリイミド系重合体、ポリオール系重合体、エポキシ系重合体、テルペン系重合体、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが挙げられ、単独あるいは混合して使用できるが特にこれらに限定するものではない。中でも、スチレンーアクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオール系樹脂より選ばれる少なくとも1種以上であることが、電気特性、コスト面等から、より好ましいものである。更には、良好な定着特性を有するものとして、ポリエステル系樹脂および／またはポリオール系樹脂の使用が、一層好ましい。

【0059】

また、該電子写真用トナーに使用される着色剤としては、従来からトナー用着色剤として使用されてきた顔料及び染料が使用でき、具体的には、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6Cレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドンレッド、ベンジジンイエロー、ローズベンガル等を単独あるいは混合して用いることができる。

更に、必要により、トナー粒子自身に磁気特性を持たせるには、フェライト、マグネタイト、マグヘマイト等の酸化鉄類、鉄、コバルト、ニッケル等の金属あるいは、これらと他の金属との合金等の磁性成分を単独または混合して、トナー粒子へ含有させればよい。また、これらの成分は、着色剤成分として使用／併用することもできる。

【0060】

また、該電子写真用現像剤に含まれるトナーは離型性物質を含むことが好ましく、これにより定着オイルを使用しないオイルレス定着を行ないつつ、該キャリアの効果により現像剤の長寿命化をも図られる。トナー中に含ませる離型性物質としては、ポリエチレンワックス、プロピレンワックス、カルナウバワックス等のワックス類が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。これらの使用量としては、用いる材料の種類や定着の方法にもよるが、およそ0.5

～10.0重量%程度の使用が好ましく、3.0～8.0重量%程度の使用が更に好ましい。

【0061】

トナー流動性や環境依存性改良のための添加剤としても、一般に公知のものが使用でき、例えば、酸化亜鉛、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウム、ジルコン酸カルシウム、チタン酸ランタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、マイカ、ドロマイト等の無機粉末や、これらの疎水化物が単独または混合して使用できる。この他の添加剤として、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂微粒子をトナー表面改質剤として使用しても良い。これらは、添加する材料の種類にもよるが、トナー母体粒子100重量部に対して、およそ0.1～10重量部程度を外添し、必要であれば適当な混合機により混合してトナー粒子表面に付着、凝着或いは、トナー粒子間隙で遊離した状態になるよう調整し、用いることができる。

【0062】

この他、帯電の立ち上がりをより良くするための電荷制御剤としては、一般に知られているものが使用でき、例えば、アミノ基含有ビニル系コポリマー、四級アンモニウム塩化合物、ニグロシン染料、ポリアミン樹脂、イミダゾール化合物、アジン系染料、トリフェニルメタン系染料、ゲアニジン化合物、レーキ顔料等の正帯電性電荷制御剤や、カルボン酸誘導体及びこの金属塩、アルコキシレート、有機金属錯体、キレート化合物等の負帯電性電荷制御剤を、単独または混合して、トナー粒子中への混練物および／または添加物とすることができる。これら電荷制御剤を分散状態で用いる場合、キャリア粒子表面との相互作用が略均等に生じるためには、その分散径は、 $2.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましいものである。

【0063】

本発明の現像剤中のトナー粒子製造方法としては、上述のような原材料を、二本ロール、二軸押出し混練機、一軸押出し混練機等の、公知の方法で混練し、こ

れを機械式や気流式等の公知の粉碎、分級を行ないトナー母体粒子を作成することができる。また混練時に、着色剤や磁性体の分散状態を制御するための分散剤等を併用しても良い。更に、このトナー母体粒子は、前述の添加剤を添加し、混合機等により混合・表面改質を行なっても良い。

またこの他に、樹脂単量体や、低分子量樹脂オリゴマー等を出発原料としてトナー粒子を造粒する、いわゆる重合トナーを用いても良い。

また、これらのトナー粒子の帯電電荷量は、実使用プロセスにより異なるため一概に決定できるものではないが、おおよそ、本発明の構成によるキャリア粒子との組み合わせにおいて、絶対値で $3 \sim 40 \mu\text{C/g}$ 程度の飽和電荷量であることが好ましく、更には $5 \sim 30 \mu\text{C/g}$ 程度の飽和電荷量であることが、より好ましい。

また、トナー粒子の粒径としては、重量平均径 $D_4 = 4 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、トナー粒子の個数基準 10% 径は、 $2.5 \mu\text{m}$ 以上であることが、より安定した画質を得るためには好ましい。

【0064】

また、現像剤を摩擦することによりトナーを帯電させる摩擦帯電手段、帯電したトナーを含む現像剤を保持する内部に磁界発生手段を有する回動可能な現像剤保持体、及び静電潜像を形成する像担持体を備えた現像装置において、現像剤が上述の何れかに記載の電子写真用現像剤とし、かつ、現像剤保持体及び像担持体の近接部である現像領域近傍における、該現像剤保持体表面法線方向の磁束密度 B (mT) の最大値を、式 (6) の関係とすることにより、キャリア中に混在する低い磁化を持つ粒子に対しても十分な磁氣的拘束力を保つことができ、かつ現像部でのキャリア磁気ブラシの状態を良好に制御できるため、キャリア付着が抑制された、高品質の画像を長期にわたって得ることができることが判明した。

【0065】

【数 28】

$$15000 / (\sigma_a \cdot \rho_c) \leq B \leq 50000 / (\sigma_b \cdot \rho_c) \quad \text{式 (6)}$$

【0066】

また、該現像装置は、像担持体と現像剤保持体の現像領域内における最近接部

の間隔が0.30～0.80mmとする維持手段を有する現像装置であることが現像の安定性を得るためには、より好ましい。間隔が0.30mmを下回るとキャリア磁気ブラシにより、いったん現像されたトナー像が掃き取られることがあり、逆に0.80mmを上回るとベタ画像中央部より端部のトナー現像量が多くなる、いわゆるエッジ効果が発生しやすくなるため好ましくない。

【0067】

また、これらの現像装置では、主として単位面積中の現像面積率により画像の階調性を持たせるには、現像剤担持体へ直流バイアス電圧を印加する電圧印加機構を有することが好ましく、主として単位面積あたりのトナー付着量により画像の階調性を持たせるには、該現像剤保持体へ直流電圧に交流電圧を重畳したバイアス電圧を印加する電圧印加機構を有することがより好ましい。

【0068】

また、該現像装置は、少なくとも像担持体をクリーニングするクリーニング機構、クリーニング機構により回収したトナーを現像機構へ搬送する回収トナー搬送機構よりなるトナーリサイクル機構を備えることにより、上記の高品質画像を省資源で得ることができるため、更に好ましいものである。

【0069】

また、複数の現像装置の像担持体上に形成した各々のトナー像を媒体上へ転写する転写手段、媒体上に転写したトナー像を定着する定着手段を有する画像形成装置において、該現像装置を上述の現像装置とすることにより、キャリア付着が抑制された、高画質な画像を得ることができる。

【0070】

また、現像剤を摩擦することによりトナーを帯電させる摩擦帯電手段、帯電したトナーを含む現像剤を保持する内部に磁界発生手段を有する回動可能な現像剤保持体、静電潜像を形成する像担持体、現像剤及びトナーを備えたプロセスカートリッジにおいて、現像剤を本発明の電子写真用現像剤とし、かつ、現像剤保持体及び像担持体の近接部である現像領域近傍における、該現像剤保持体表面法線方向の磁束密度 B (mT) の最大値を、式(6)の関係とすることにより、キャリア付着により、現像剤中のキャリアが減少することなく、安定した現像が長期

間行なえるプロセスカートリッジを得ることができる。

【0071】

以下に図を用いて、本発明の現像装置について説明を加える。

まず、図1は、現像装置主要部の概略構成図である。潜像担持体である感光体ドラム(1)に対向して配設された現像装置は、現像剤担持体としての現像スリーブ(41)、現像剤収容部材(42)、規制部材としてのドクターブレード(43)、支持ケース(44)等から主に構成されている。

感光体ドラム(1)側に開口を有する支持ケース(44)には、内部にトナー(10)を収容するトナー収容部としてのトナーホッパー(45)が接合されている。トナーホッパー(45)に隣接した、トナー(10)とキャリア粒子とからなる現像剤(11)を収容する現像剤収容部(46)には、トナー粒子(10)とキャリア粒子(11)を攪拌し、トナー粒子に摩擦／剥離電荷を付与するための、現像剤攪拌機構(47)が設けられている。

【0072】

トナーホッパー(45)の内部には、図示しない駆動手段によって回転されるトナー供給手段としてのトナーアジテータ(48)及びトナー補給機構(49)が配設されている。トナーアジテータ(48)及びトナー補給機構(49)は、トナーホッパー(45)内のトナー(10)を現像剤収容部(46)に向けて攪拌しながら送り出す。

感光体ドラム(1)とトナーホッパー(45)との間の空間には、現像スリーブ(41)が配設されている。図示しない駆動手段で図の矢印方向に回転駆動される現像スリーブ(41)は、キャリア粒子による磁気ブラシを形成するために、その内部に現像機構(4)に対して相対位置不変に配設された、磁界発生手段としての図示しない磁石を有する。

現像剤収容部材(42)の、支持ケース(44)に取り付けられた側と対向する側には、規制部材(ドクターブレード)(43)が一体的に取り付けられている。規制部材(ドクターブレード)(43)は、その先端と現像スリーブ(41)の外周面との間に一定の隙間を保った状態で配設されている。

【0073】

上記構成により、トナーホッパー（４５）の内部からトナーアジテータ（４８）、トナー補給機構（４９）によって送り出されたトナー（１０）は、現像剤収容部（４６）へ運ばれ、現像剤攪拌機構（４７）で攪拌されることによって、所望の摩擦／剥離電荷が付与され、キャリア粒子と共に現像剤（１１）として（またはトナー粒子単独で）、現像スリーブ（４１）に担持されて感光体ドラム（１）の外周面と対向する位置まで搬送され、トナー（１０）のみが感光体ドラム（１）上に形成された静電潜像と静電的に結合することにより、感光体ドラム（１）上にトナー像が形成される。

【００７４】

図２は現像装置を有する画像形成装置の一例を示す断面図である。ドラム状の像担持体（１）の周囲に、像担持体帯電部材（２）、像露光系（３）、現像機構（４）、転写機構（５）、クリーニング機構（６）、除電ランプ（７）が配置されていて、以下の動作で画像形成を行なう。

【００７５】

画像形成の一連のプロセスは、ネガポジプロセスで説明を行なう。有機光導電層を有する感光体（ＯＰＣ）に代表される像担持体（１）は除電ランプ（７）で除電され、帯電チャージャーや帯電ローラーといった帯電部材（２）で均一にマイナスに帯電され、レーザー光学系（３）より照射されるレーザー光で潜像形成（露光部電位の絶対値は、非露光部電位の絶対値より低電位となる）が行なわれる。

【００７６】

レーザー光は半導体レーザーから発せられて、高速で回転する多角柱の多面鏡（ポリゴン）等により像担持体（１）の表面を像担持体（１）の回転軸方向に走査する。このようにして形成された潜像が、現像手段又は現像機構（４）にある現像剤担持体である現像スリーブ（４１）上に供給されたトナー粒子、またはトナー粒子及びキャリア粒子の混合物からなる現像剤により現像され、トナー可視像が形成される。潜像の現像時には、電圧印加機構（図示せず）から現像スリーブ（４１）に、像担持体（１）の露光部と非露光部の間にある、適当な大きさの電圧またはこれに交流電圧を重畳した現像バイアスが印加される。

【0077】

一方、転写媒体（例えば紙）（8）が、給紙機構（図示せず）から給送され、上下一対のレジストローラー（図示せず）で画像先端と同期をとって像担持体（1）と転写部材（5）との間に給送され、トナー像が転写される。このとき、転写部材（5）には、転写バイアスとして、トナー帯電の極性と逆極性の電位が印加されることが好ましい。その後、転写媒体または中間転写媒体（8）は像担持体（1）より分離され、転写像が得られる。

また、像担持体上に残存するトナー粒子は、クリーニング部材（61）にて、クリーニング機構（6）内のトナー回収室（62）へ回収される。

回収されたトナー粒子は、トナリサイクル手段（図示せず）により現像部および／またはトナー補給部に搬送され、再使用されても良い。

画像形成装置は、上述の現像装置を複数配置し、転写媒体上へトナー像を順次転写した後、定着機構へ送り、熱等によってトナーを定着する装置であっても良く、一端中間転写媒体上へ複数のトナー像を転写し、これを一括して転写媒体に転写後同様の定着を行なう装置であっても良い。

【0078】

【実施例】

これより、実施例において本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、ここで「部」は全て重量部を示す。

実施例 1

（コア材製造例 1）

マンガン及び鉄の酸化物を、Mn／Fe モル比が 30／70 となるよう混合し、ボールミルを用い、水中で 48 時間湿式粉碎・分散した後乾燥して、弱還元雰囲気下で 850℃、1 時間の仮焼を行なった。

湿式粉碎は、粉碎メディアとしては 10 mm φ のジルコニアボールをボールミルポット容積の 30 vol % 充填し、固形分を 25 % となるように調整した酸化物スラリーをボールミルポット容積の 20 vol % 充填して行なった。

続いて、得られた仮焼物を、再度同様の条件で、ボールミルを用い水中で 24 時間湿式粉碎・分散し、マンガン鉄複合酸化物のスラリーを得た。

このスラリーに、バインダーとしてポリビニルアルコール及び分散剤を加え、スプレードライヤーを用いて造粒・乾燥し、超音波振動篩を用いて分級し、造粒粒子を作成した。

得られた造粒粒子を、弱還元雰囲気下で1200℃、4時間の本焼成して、マンガnfライト粒子を得た。

更に、得られたマンガnfライト粒子を、超音波振動篩を用いて分級し、コア材(1)を得た。

【0079】

(コート処方1)

アクリル樹脂溶液 (固形分=50重量%)	60部
グアナミン溶液 (固形分=70重量%)	15部
ストレートシリコン樹脂 (固形分=20%)	150部
ジブチルチンジアセテート	1.5部
アルミナ粒子 (個数平均粒径=0.3 μm)	100部
カーボンブラック	6部
トルエン	1500部

上記処方をホモミキサーで30分間分散してコート層形成用の塗工液を調整した。

【0080】

これをコア材(1)5000部の表面へ流動床型スプレーコート装置によりコート後、150℃の雰囲気温度下で、1時間加熱してキャリア(C1)を得た。

キャリア(C1)の粒度分布を、マイクロトラック粒度分布計(Microtrak社製 Model X100)にて測定したところ、重量平均粒径(D4)36.5 μm、数平均径(D1)34.3 μmであり、12 μm以下のキャリア粒子が0.09重量%であった。

また、キャリア(C1)の真比重 ρ_c をベックマン式空気比重計にて測定したところ、5.1 (g/cm³)であった。

また、キャリア(C1)の表面を、走査型電子顕微鏡で2000倍に拡大し観察したところ、表面にアルミナ由来の凹凸が形成され、レーザー顕微鏡を用いて

非接触で測定したキャリア表面凹凸の平均高低差は、 $0.3\mu\text{m}$ であった。

次に、このキャリア (C1) の1000エルステッドにおける磁化 (σ_b) を、多試料回転式磁化測定装置 (東英工業株式会社製 REM-1-10型) を用いて測定したところ、 65emu/g であった。

続いて、キャリア (C1) の脱離試験を、以下の手順で行なった。

まず、試験用現像スリーブとして、リコー製カラープリンタ IPSiO color 8000用現像スリーブを改造し、現像極のピーク磁束密度が 100mT となるようにした。

次に、この試験用現像スリーブを現像ユニットに取り付け、別途用意したモーターを用いて、スリーブ回転数を調整して、重力の3倍の遠心力 (脱離力) となるように設定した (試験用現像ユニットでは、現像スリーブ径= $18\text{mm}\phi$ であったため、スリーブ回転数は、 $\{3(\text{倍}) \times 9.8(\text{m/s}^2) \times 0.009(\text{m})\}^{1/2} \times 1000(\text{mm}) / \{18(\text{mm}) \times \pi\} \times 60(\text{sec}) = 546\text{rpm}$ とした)。

現像ユニットに、試験用キャリア (C1) 250g を入れ、30分間現像スリーブを連続回転させて、現像ユニットの現像領域開口部からの脱離キャリアを回収した。

回収した脱離キャリアの1000エルステッドにおける磁化 (σ_a) を測定したところ、 63emu/g であった。

【0081】

(トナー製造例1)

部分架橋ポリエステル樹脂 79.5部

(ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加アルコール、
ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加アルコール、
テレフタル酸、トリメリット酸の縮合重合物)

$M_w = 15000$ 、ガラス転移点= 61°C)

カーボンブラック 15部

ジ-tert-ブチルサリチル酸のジルコニウム塩 1部

カルナウバワックス; 野田ワックス社製 5部

【0082】

上記組成の混合物を、二本ロール混練機にて30分間混練後、機械式粉碎機・気流式分級機により粉碎・分級条件を調整し、トナー母体を得た。

更に、トナー母体100部に対して、疎水性シリカ微粒子1部および疎水性酸化チタン微粒子1部を加えて、ヘンシェルミキサーでトータル2分間混合しトナー（T1）を得た。

トナー（T1）の粒度分布をコールターカウンターTA2にて測定したところ、重量平均径 $D4 = 6.2 \mu\text{m}$ 、累積個数分布から算出した個数基準10%径 $= 2.5 \mu\text{m}$ であった。

次に、キャリア（C1）920部とトナー（T1）80部を、ターブラーミキサーにて1分間混合し、二成分現像剤を得た。

【0083】

この現像剤を使用して、リコー製カラープリンタIP SiO color 8000の改造機を用い、A4版、画像面積率6%原稿30万枚の連続画像出図試験を行ない、初期及び連続出図後の文字画像、ハーフトーン画像及びベタ画像を出力し画質評価を行なった。

このとき、現像極の磁束密度は110mTとし、現像部における現像スリーブと感光体の最近接距離は0.6mmに調整した。

画像出力時の像担持体上静電荷量は、地肌部 $= -700\text{V}$ 、画像部 $= -200\text{V}$ とした。また、現像スリーブには、直流電圧（ -500V ）にピーク間電圧1500V、周波数2000Hzの交流電圧を重畳した、現像バイアス電位を印加した。

画質評価としては、白紙画像及びベタ画像でのキャリア付着、文字部分の文字太り、ハーフトーン画像のボソツキおよび階調性、ベタ画像での画像濃度の安定性及び各画像でのその他不具合の有無を評価した。

初期、30万枚後共に良好な画像品質が得られ、本発明のキャリアが、画像品質、寿命の両面で有用であることが判った。

なお、画像濃度については、マクベス濃度計（RD-914）を用いて計測し、その他の項目については、目視により評価した。

初期及び30万枚後の、各評価結果について、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0084】

実施例2

(コア材製造例2)

マンガン及び鉄の酸化物を、Mn/Feモル比が10/90となるよう混合し、本焼成温度を1250℃として、還元雰囲気下で焼成した以外は、コア材製造例1と同様にして、コア材(2)を作成した。

コア材(2)を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア(C2)を得た。

キャリア(C2)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0085】

実施例3

(コア材製造例3)

マンガン及び鉄の酸化物を、Mn/Feモル比が50/50となるよう混合した以外は、コア材製造例1と同様にして、コア材(3)を作成した。

コア材(3)を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア(C3)を得た。

キャリア(C3)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0086】

実施例4

(コア材製造例4)

ジメチレンフェニルのビスアリルナジイミド付加物	100部
マンガンフェライト粉体(平均粒径=4 μ m)	800部
カーボンブラック	20部
トルエン	1000部

上記重量比の混和分散物を、スプレードライヤーを用いて造粒乾燥し、200℃で30分間樹脂の硬化し、冷却後、分級を行ない、イミド樹脂中へマンガンフェライト磁性粉体が分散されたコア材(4)を得た。

コア材(4)を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア(C4)を得た。
キャリア(C4)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。
。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0087】**実施例5****(コア材製造例5)**

ジメチレンフェニルのビスアリルナジイミド付加物	100部
マンガンマグネシウムストロンチウムフェライト粉体	800部
(平均粒径=4.2 μ m)	
カーボンブラック	20部
トルエン	1000部

上記重量比の混和分散物を、スプレードライヤーを用いて造粒乾燥し、200℃で30分間樹脂の硬化し、冷却後、分級を行ない、イミド樹脂中へマンガンマグネシウムストロンチウムフェライト磁性粉体が分散されたコア材(5)を得た。
。

コア材(5)を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア(C5)を得た。
キャリア(C5)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。
。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0088】**実施例6****(コア材製造例6)**

コア材製造例1の造粒条件、並びに、本焼成後の分級工程で、マンガンフェライト粒子の超音波振動篩による分級条件を調節し、粒度分布がややブロードなコア材(6)を得た。

コア材(6)を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア(C6)を得た。
キャリア(C6)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。
。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0089】**実施例7**

(コート処方2)

アクリル樹脂溶液 (固形分=50重量%)	60部
グアナミン溶液 (固形分=70重量%)	15部
ストレートシリコーン樹脂 (固形分=20%)	150部
ジブチルチンジアセテート	1.5部
アルミナ粒子 (個数平均粒径=0.3 μ m)	100部
カーボンブラック	7.5部
トルエン	1500部

コート層形成用の塗工液として上記処方を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア (C7) を得た。

キャリア (C7) を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0090】

実施例8

(コート処方3)

アクリル樹脂溶液 (固形分=50重量%)	60部
グアナミン溶液 (固形分=70重量%)	15部
ストレートシリコーン樹脂 (固形分=20%)	150部
ジブチルチンジアセテート	1.5部
アルミナ粒子 (個数平均粒径=0.3 μ m)	100部
カーボンブラック	3部
トルエン	1500部

コート層形成用の塗工液として上記処方を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア (C8) を得た。

キャリア (C8) を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0091】

実施例9

(コート処方4)

アクリル樹脂溶液（固形分＝50重量％）	60部
グアナミン溶液（固形分＝70重量％）	15部
ストレートシリコーン樹脂（固形分＝20％）	150部
ジブチルチンジアセテート	1.5部
アルミナ粒子（個数平均粒径＝0.3 μ m）	50部
カーボンプラック	4部
トルエン	1500部

コート層形成用の塗工液として上記処方を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア（C9）を得た。

キャリア（C9）を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0092】

実施例10

（コート処方5）

アクリル樹脂溶液（固形分＝50重量％）	60部
グアナミン溶液（固形分＝70重量％）	15部
ストレートシリコーン樹脂（固形分＝20％）	150部
ジブチルチンジアセテート	1.5部
カーボンプラック	1部
トルエン	1500部

コート層形成用の塗工液として上記処方を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア（C10）を得た。

キャリア（C10）を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0093】

（実施例11、12）

トナー製造例1の混練物を、粉碎・分級条件を調節して、重量平均粒子径の異なるトナー母体を得た。これらをトナー製造例1と同様の方法によって外添剤を混合し、重量平均粒子径が11 μ m、3.8 μ mのトナー（T2）、（T3）を

得た。

トナー (T2)、(T3) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0094】

比較例 1

(コア材製造例 7)

マンガン及び鉄の酸化物を、Mn/Fe モル比が 30/70 となるよう混合し、ボールミルを用い、水中で 12 時間湿式粉碎・分散した後乾燥して、弱還元雰囲気下で 850℃、1 時間の仮焼を行なった。

湿式粉碎は、粉碎メディアとしては 10 mm ϕ のジルコニアボールをボールミルポット容積の 30 vol% 充填し、固形分を 25% となるように調整した酸化物スラリーをボールミルポット容積の 20 vol% 充填して行なった。

続いて、得られた仮焼物を、再度同様の条件で、ボールミルを用い水中で 24 時間湿式粉碎・分散し、マンガン鉄複合酸化物のスラリーを得た。

このスラリーに、バインダーとしてポリビニルアルコール及び分散剤を加え、スプレードライヤーを用いて造粒・乾燥し、超音波振動篩を用いて分級し、造粒粒子を作成した。

得られた造粒粒子を、弱還元雰囲気下で 1200℃、4 時間の本焼成して、マンガンフェライト粒子を得た。

更に、得られたマンガンフェライト粒子を、超音波振動篩を用いて分級し、コア材 (7) を得た。

コア材 (7) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてキャリア (C11) を得た。

キャリア (C11) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0095】

比較例 2

(コア材製造例 8)

マンガン及び鉄の酸化物を、Mn/Fe モル比が 3/97 となるよう混合し、

本焼成温度を 1250℃とて、還元雰囲気下で 5 時間焼成した以外は、コア材製造例 1 と同様に、コア材 (8) を作成した。

コア材 (8) を用いた以外は実施例 1 と同様に、キャリア (C12) を得た。

キャリア (C12) を用いた以外は、実施例 1 と同様に、各評価結果を得た。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0096】

比較例 3

(コア材製造例 9)

マンガン及び鉄の酸化物を、Mn/Fe モル比が 65/35 となるよう混合した以外は、コア材製造例 1 と同様に、コア材 (9) を作成した。

コア材 (9) を用いた以外は実施例 1 と同様に、キャリア (C13) を得た。

キャリア (C13) を用いた以外は、実施例 1 と同様に、各評価結果を得た。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0097】

比較例 4

(コア材製造例 10)

ジメチレンフェニルのビスアリルナジイミド付加物	100部
マグネタイト粉体 (平均粒径 = 4.1 μm)	800部
カーボンブラック	20部
トルエン	1000部

上記重量比の混和分散物を、スプレードライヤーを用いて造粒乾燥し、200℃で 30 分間樹脂の硬化し、冷却後、分級を行ない、イミド樹脂中へマグネタイト磁性粉体が分散されたコア材 (10) を得た。

コア材 (10) を用いた以外は実施例 1 と同様に、キャリア (C14) を得た。

キャリア (C14) を用いた以外は、実施例 1 と同様に、各評価結果を得た。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0098】

比較例 5

(コア材製造例 11)

ジメチレンフェニルのビスアリルナジイミド付加物	100部
銅亜鉛フェライト粉体 (平均粒径 = 4.5 μ m)	800部
カーボンブラック	20部
トルエン	1000部

上記重量比の混和分散物を、スプレードライヤーを用いて造粒乾燥し、200℃で30分間樹脂の硬化し、冷却後、分級を行ない、イミド樹脂中へ銅亜鉛フェライト磁性粉体が分散されたコア材(11)を得た。

コア材(11)を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア(C15)を得た。

キャリア(C15)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0099】

比較例 6

(コア材製造例 12)

コア材製造例1の造粒条件、並びに、本焼成後の分級工程で、マンガンフェライト粒子の超音波振動篩による分級条件を調節し、より小さな平均粒子径を持つコア材(12)を得た。

コア材(12)を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア(C16)を得た。

キャリア(C16)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0100】

比較例 7

(コア材製造例 13)

コア材製造例1の造粒条件、並びに、本焼成後の分級工程で、マンガンフェライト粒子の超音波振動篩による分級条件を調節し、より大きな平均粒子径を持つ

コア材 (13) を得た。

コア材 (13) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてキャリア (C17) を得た。

キャリア (C17) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0101】

比較例 8

(コア材製造例 14)

コア材製造例 1 の造粒条件、並びに、本焼成後の分級工程で、マンガンフェライト粒子の超音波振動篩による分級条件を調節し、やや微粉量が多いコア材 (14) を得た。

コア材 (14) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてキャリア (C18) を得た。

キャリア (C18) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0102】

比較例 9

(コア材製造例 15)

コア材製造例 1 の造粒条件、並びに、本焼成後の分級工程で、マンガンフェライト粒子の超音波振動篩による分級条件を調節し、粒度分布がブロードなコア材 (15) を得た。

コア材 (15) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてキャリア (C19) を得た。

キャリア (C19) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0103】

比較例 10

(コート処方 6)

アクリル樹脂溶液 (固形分 = 50 重量%)

60部

グアナミン溶液 (固形分=70重量%)	15部
ストレートシリコン樹脂 (固形分=20%)	150部
ジブチルチンジアセテート	1.5部
アルミナ粒子 (個数平均粒径=0.3 μ m)	100部
カーボンブラック	10部
トルエン	1500部

コート層形成用の塗工液として上記処方を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア(C20)を得た。

キャリア(C20)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0104】

比較例11

(コート処方7)

アクリル樹脂溶液 (固形分=50重量%)	60部
グアナミン溶液 (固形分=70重量%)	15部
ストレートシリコン樹脂 (固形分=20%)	150部
ジブチルチンジアセテート	1.5部
アルミナ粒子 (個数平均粒径=0.3 μ m)	100部
カーボンブラック	1.5部
トルエン	1500部

コート層形成用の塗工液として上記処方を用いた以外は実施例1と同様にしてキャリア(C21)を得た。

キャリア(C21)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表1-1、表1-2、表1-3、表1-4に示す。

【0105】

実施例13

二成分現像剤調整として、キャリア(C1)850部とトナー(T1)150部を、ターブラーミキサーにて3分間混合した以外は、実施例1と同様にして二成分現像剤を得た。

この現像剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、各評価結果を得た。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0106】

実施例 14、15

現像スリーブの現像極のピーク磁束密度が 140 mT となるように、内部の磁石を交換し、実施例 1、2 と同様の画像試験を行なった。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0107】

実施例 16、17

現像スリーブの現像極のピーク磁束密度が 70 mT となるように、内部の磁石を交換し、実施例 1、5 と同様の画像試験を行なった。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0108】

実施例 18、19

現像部における現像スリーブと感光体の最近接距離を 0.25 mm、0.9 mm とした以外は、実施例 1 と同様の画像試験を行なった。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

【0109】

実施例 20

実施例 1 において、現像バイアスとして直流電圧 (-500 V) のみを印加し、実施例 1 と同様の画像評価を行なった。評価結果を、表 1-1、表 1-2、表 1-3、表 1-4 に示す。

評価結果 (初期)

【0110】

【表 1-1】

	キャリア	トナー	キャリア					
			キャリア磁化 σ_b (emu/g)	脱離物磁化 σ_a (emu/g)	磁化比 σ_a/σ_b	重量平均径 D4 (μm)	数平均径 D1 (μm)	粒径比 D4/D1
実施例1	C1	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例2	C2	T1	70	65	0.93	35.8	30.5	1.2
実施例3	C3	T1	52	51	0.98	36.4	33.0	1.1
実施例4	C4	T1	69	66	0.96	34.7	33.9	1.0
実施例5	C5	T1	54	52	0.96	37.2	35.3	1.1
実施例6	C6	T1	65	62	0.95	39.4	30.7	1.3
実施例7	C7	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例8	C8	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例9	C9	T1	65	62	0.95	36.7	35.1	1.0
実施例10	C10	T1	65	63	0.97	35.9	34.4	1.0
実施例11	C1	T2	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例12	C1	T3	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例13	C1	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例14	C1	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例15	C2	T1	70	65	0.93	35.8	30.5	1.2
実施例16	C1	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例17	C5	T1	54	52	0.96	37.2	35.3	1.1
実施例18	C1	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例19	C1	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
実施例20	C1	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
比較例1	C11	T1	65	54	0.83	36.7	35.1	1.0
比較例2	C12	T1	78	76	0.97	37.3	33.5	1.1
比較例3	C13	T1	50	49	0.98	34.9	32.1	1.1
比較例4	C14	T1	73	70	0.96	39.6	37.9	1.0
比較例5	C15	T1	44	42	0.95	36.2	33.9	1.1
比較例6	C16	T1	65	64	0.98	24.8	24.5	1.0
比較例7	C17	T1	65	63	0.97	67.0	62.4	1.1
比較例8	C18	T1	65	61	0.94	34.2	32.5	1.1
比較例9	C19	T1	65	62	0.95	36.4	27.9	1.4
比較例10	C20	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1
比較例11	C21	T1	65	63	0.97	36.5	34.3	1.1

【0111】

【表 1-2】

	キャリア			比重 ρ_c (g/cm ³)	$\sigma_b \cdot \rho_c$ (emu/cm ³)	σ_b / ρ_c	凹凸高低差 (μm)	電気抵抗 ($\Omega \cdot cm$)
	22 μm 以下 (重量%)	12 μm 以下 (重量%)	10 μm 以下 (重量%)					
実施例1	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.1×10^{10}
実施例2	0.5	0.15	0.10	5.2	364.0	13.5	0.3	5.2×10^9
実施例3	0.4	0.12	0.08	5.2	270.4	10.0	0.3	3.4×10^{10}
実施例4	0.2	0.06	0.04	3.6	248.4	19.2	0.3	9.7×10^9
実施例5	0.3	0.09	0.06	3.8	205.2	14.2	0.3	7.6×10^{10}
実施例6	0.8	0.24	0.17	5.1	331.5	12.7	0.3	3.8×10^{10}
実施例7	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.2	1.3×10^9
実施例8	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	8.5×10^{10}
実施例9	0.2	0.06	0.04	5.1	331.5	12.7	0.05	6.5×10^9
実施例10	0.4	0.12	0.08	5.1	331.5	12.7	—	7.2×10^9
実施例11	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.1×10^{10}
実施例12	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.1×10^{10}
実施例13	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.1×10^{10}
実施例14	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.1×10^{10}
実施例15	0.5	0.15	0.10	5.2	364.0	13.5	0.3	5.2×10^9
実施例16	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.1×10^{10}
実施例17	0.3	0.09	0.06	3.8	205.2	14.2	0.3	7.6×10^{10}
実施例18	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.1×10^{10}
実施例19	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.1×10^{10}
実施例20	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.1×10^{10}
比較例1	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	1.9×10^{10}
比較例2	0.4	0.12	0.08	5.2	405.6	15.0	0.3	4.7×10^9
比較例3	0.4	0.12	0.08	5.1	255.0	9.8	0.3	3.6×10^{10}
比較例4	0.5	0.15	0.10	3.6	262.8	20.3	0.3	8.8×10^9
比較例5	0.5	0.15	0.10	3.6	167.2	11.6	0.3	9.2×10^{10}
比較例6	19.0	5.65	3.93	5.1	331.5	12.7	0.3	8.4×10^9
比較例7	0.0	0.00	0.00	5.1	331.5	12.7	0.3	2.7×10^{10}
比較例8	1.1	0.33	0.23	5.1	331.5	12.7	0.3	9.6×10^9
比較例9	0.9	0.27	0.19	5.1	331.5	12.7	0.3	9.1×10^9
比較例10	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	5.8×10^8
比較例11	0.3	0.09	0.06	5.1	331.5	12.7	0.3	2.3×10^{11}

【0112】

【表 1-3】

		画像品質					その他の不具合
	キャリア トナー	キャリア付着	文字太り	ハーフトーン ボツキ	階調性	画修濃度	
実施例1	C1 T1	◎	◎	◎	◎	142	
実施例2	C2 T1	◎	◎	◎	◎	144	
実施例3	C3 T1	○	◎	◎	◎	140	
実施例4	C4 T1	◎	◎	◎	◎	139	
実施例5	C5 T1	○	○	◎	◎	139	
実施例6	C6 T1	○	◎	◎	◎	141	
実施例7	C7 T1	○	○	○	◎	144	
実施例8	C8 T1	○	◎	○	◎	140	
実施例9	C9 T1	◎	○	○	◎	141	
実施例10	C10 T1	◎	○	○	○	140	
実施例11	C1 T2	◎	◎	◎	○	143	
実施例12	C1 T3	○	○	◎	◎	139	若干の地肌カブリ
実施例13	C1 T1	◎	△	◎	○	144	若干の縞内汚れ
実施例14	C1 T1	◎	◎	◎	◎	141	
実施例15	C2 T1	◎	◎	◎	△	142	
実施例16	C1 T1	○	◎	◎	◎	143	
実施例17	C5 T1	△	○	◎	◎	140	
実施例18	C1 T1	○	◎	○	○	137	
実施例19	C1 T1	○	◎	◎	△	138	
実施例20	C1 T1	◎	○	◎	○	140	
比較例1	C11 T1	×	◎	◎	◎	140	
比較例2	C12 T1	◎	△	◎	△	138	
比較例3	C13 T1	×	△	○	○	139	
比較例4	C14 T1	×	○	×	○	140	
比較例5	C15 T1	×	○	○	○	142	
比較例6	C16 T1	×	○	×	○	135	
比較例7	C17 T1	◎	○	○	×	138	多い地肌カブリ
比較例8	C18 T1	×	○	○	○	140	
比較例9	C19 T1	×	○	○	◎	139	
比較例10	C20 T1	×	△	×	○	139	
比較例11	C21 T1	×	△	△	△	135	

キャリア付着ランク ◎:極めて優れる ○:実用上問題無し △:許容レベル ×:使用不可
 文字太りランク ◎:極めて優れる ○:実用上問題無し △:許容レベル ×:使用不可
 ハーフトーンボツキ ◎:極めて優れる ○:実用上問題無し △:許容レベル ×:使用不可
 階調性 ◎:極めて優れる ○:実用上問題無し △:許容レベル ×:使用不可
 画修濃度 ◎:極めて優れる ○:実用上問題無し △:許容レベル ×:使用不可
 その他の不具合 ◎:極めて優れる ○:実用上問題無し △:許容レベル ×:使用不可

ボツキランク ◎:極めて優れる ○:実用上問題無し △:許容レベル ×:使用不可
 階調性ランク ◎:極めて優れる ○:実用上問題無し △:許容レベル ×:使用不可

評価結果 (30万枚後)

【0113】

【表 1-4】

	画像品質					
	キャリア付着	文字太り	ハーフトーン ボツキ	階調性	画像濃度	その他の不具合
実施例1	◎	◎	◎	◎	1.43	
実施例2	◎	◎	◎	○	1.42	
実施例3	○	◎	◎	◎	1.41	
実施例4	◎	◎	◎	○	1.38	
実施例5	○	○	◎	◎	1.40	
実施例6	◎	◎	○	○	1.39	感光体に若干のキズ
実施例7	○	◎	○	◎	1.44	
実施例8	◎	◎	◎	○	1.39	
実施例9	◎	○	△	○	1.42	
実施例10	◎	△	△	△	1.43	
実施例11	◎	◎	◎	△	1.42	
実施例12	◎	△	○	○	1.37	
実施例13	◎	◎	◎	◎	1.43	
実施例14	◎	◎	○	○	1.42	
実施例15	◎	◎	○	△	1.39	
実施例16	◎	◎	◎	◎	1.41	
実施例17	○	○	◎	○	1.42	
実施例18	○	◎	○	○	1.38	
実施例19	◎	◎	◎	△	1.38	
実施例20	◎	○	◎	○	1.39	
比較例1	△	◎	○	◎	1.39	
比較例2	◎	×	○	×	1.40	
比較例3	△	○	○	△	1.38	
比較例4	○	○	△	△	1.37	
比較例5	×	△	○	○	1.40	
比較例6	×	○	△	△	1.36	
比較例7	◎	○	○	×	1.37	多くの機内汚れ
比較例8	○	○	◎	×	1.35	感光体に多くのキズ
比較例9	△	△	△	△	1.46	
比較例10	×	○	△	△	1.41	
比較例12	△	×	◎	×	1.33	

キャリア付着ランク ◎:極めて優れる
 (△以上が○) ○:実用上問題無し
 △:許容レベル
 ×:使用不可

文字太りランク ◎:極めて優れる
 (△以上が○) ○:実用上問題無し
 △:許容レベル
 ×:使用不可

地肌カブリランク ◎:極めて優れる
 (△以上が○) ○:実用上問題無し
 △:許容レベル
 ×:使用不可

ボツキランク ◎:極めて優れる
 (△以上が○) ○:実用上問題無し
 △:許容レベル
 ×:使用不可

階調性ランク ◎:極めて優れる
 (△以上が○) ○:実用上問題無し
 △:許容レベル
 ×:使用不可

【0114】

最後に、実施例1、実施例14、実施例16について、引き続き、100万枚連続画像出図試験を行なったところ、初期画像と比較して全く遜色のない高精細・高解像度の画像が得られた。

【0115】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明により、実施例および比較例の対比から明らかなように、幅広い現像条件のもと、キャリア付着の発生が極めて少なく、画像品質の変動や、画像劣化の少ない、高精細・高解像度の高品質画像を得るのに、有効な電子写真用キャリア、電子写真用二成分現像剤並びに現像装置、画像形成装置を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明における現像装置主要部の概略構成図である。

【図 2】

本発明における現像装置を有する画像形成装置の一例を示す断面図である。

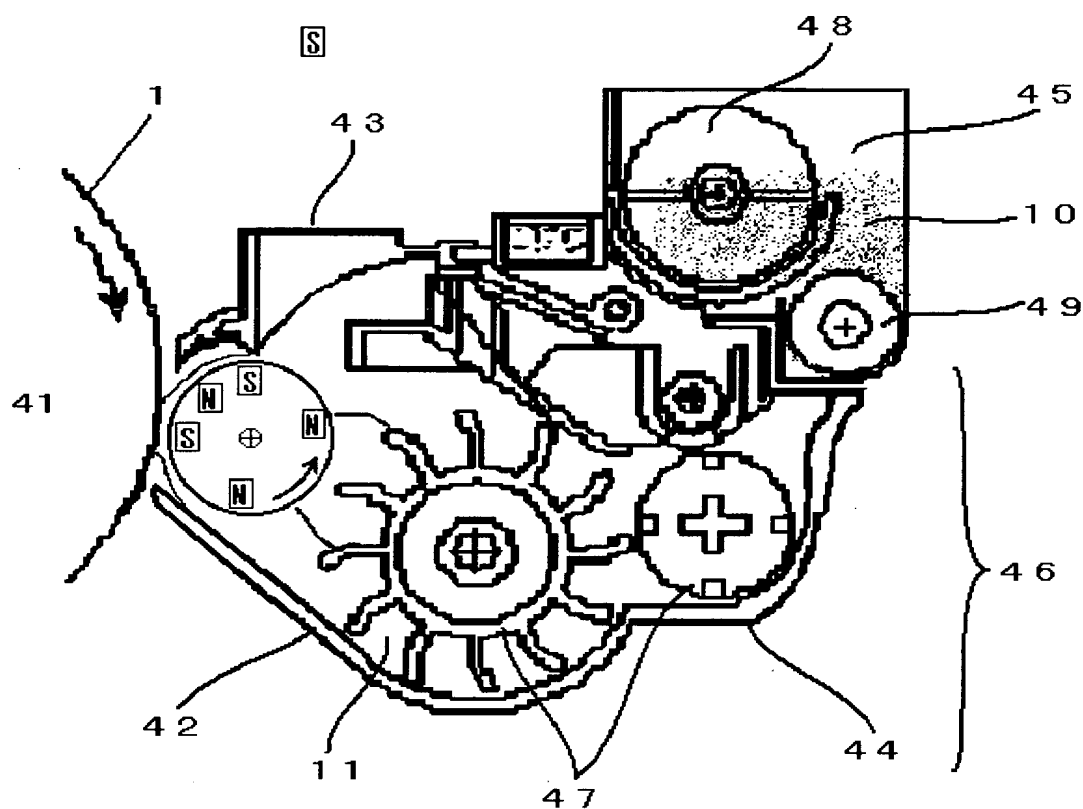
【符号の説明】

- 1 像担持体（感光体ドラム）
- 2 像担持体帯電部材
- 3 像露光系
- 4 現像機構
- 5 転写機構
- 6 クリーニング機構
- 7 除電ランプ
- 8 転写媒体
- 10 トナー粒子
- 11 現像剤
- 41 現像スリーブ
- 42 現像剤収容部材
- 43 ドクターブレード
- 44 支持ケース
- 45 トナーホッパー
- 46 現像剤収容部
- 47 現像剤攪拌機構
- 48 アジテータ

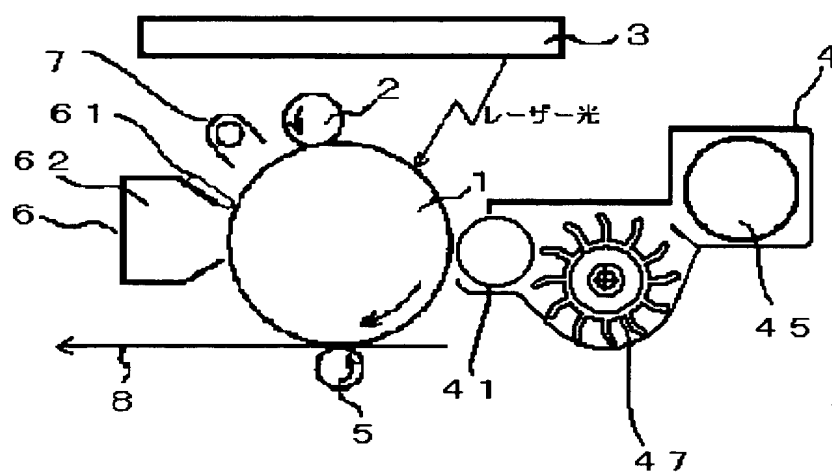
- 4 9 トナー補給機構
- 5 1 転写部材、
- 5 2 除電ブラシ
- 6 1 クリーニング部材
- 6 2 トナー回収室

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 キャリア付着を発生させず、良好な画像を得るのに適したキャリアを提供することであり、また、キャリア付着を発生させず、良好な画像を得ることができる二成分現像剤を提供することであり、また、キャリアの径時変動が小さく、極めて長期にわたり特性が維持されたキャリアを提供することであり、また、径時変動が小さく、極めて長期にわたり特性が維持された二成分現像剤を提供することであり、また、これらのキャリアまたは二成分現像剤を用いるに適した、長期にわたり良好な画像を得ることができる現像装置、画像形成装置、プロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】 少なくとも磁性コア材表面にコート層を設けた電子写真用キャリアにおいて、以下の条件1～条件5を満たすことを特徴とする電子写真用キャリア。

条件1；キャリアの1000エルステッドにおける磁化を σ_b (emu/g)、軸に直交する方向に100mTのピーク磁束密度をもつ領域を有する円筒スリーブ上に、該キャリアを磁氣的に保持し、該ピーク磁束密度を有する磁極領域のみ開口し、該円筒スリーブを30分間回転し、回転軸に直交する方向に重力の3倍の脱離力を付与して、開口部より脱離した脱離キャリアの1000エルステッドにおける磁化を σ_a (emu/g)としたとき、磁化比 σ_a/σ_b が式(1)を満たす；

【数1】

$$0.90 \leq \sigma_a / \sigma_b < 1.00 \quad \text{式(1)}$$

条件2；磁化 σ_b と該キャリアの真比重 ρ_c (g/cm³)の関係が式(2)、式(3)を満たす；

【数2】

$$200 \leq \sigma_b \cdot \rho_c \leq 400 \quad \text{式(2)}$$

【数3】

$$10 \leq \sigma_b / \rho_c \leq 20 \quad \text{式(3)}$$

条件3；該キャリアの重量平均径(D₄)が、25～65μmであり、かつ、1

2 μ m以下の粒子が0.3重量%以下である；

条件4；該キャリアの重量平均径（D4）と数平均径（D1）の比D4/D1が、1～1.3である；

条件5；ギャップd（mm）の平行平板電極間に空間占有率40%の該キャリアの磁気ブラシを形成し、ブラシと略同一方向に式（5）の交流電圧Eを周波数1000 Hzで掛けたときの電気抵抗Rが、 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である；

【数4】

$$\text{電圧 } E \text{ (V)} = 250 \times d \quad \text{式 (5)}$$

ただし、 $d = 0.40 \pm 0.05$ （mm）、Eはピーク電圧である。

【選択図】 図1

特願 2003-025291

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー